

ALKINYLVERBINDUNGEN VON ÜBERGANGSMETALLEN

XXXXIII *. EIN- UND ZWEIKERNIGE ALKINYLKOMPLEXE VON GOLD(I)

R. NAST *, P. SCHNELLER und A. HENGEFELD

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.)

(Eingegangen den 21. Januar 1981)

Summary

Preparation and properties of the diamagnetic gold(I) complexes $[(C_6H_5)_4P][RAuR]$ ($R = CN, C_6H_5C\equiv C$) and $[(C_6H_5)_4P]_2[RAuC\equiv CAuR]$ ($R = CN, C_6H_5C\equiv C, CH_3C\equiv C, HC\equiv C$) are described. The vibrational spectra and the ^{31}P NMR spectra of these compounds confirm the linear structure of the complex anions and the existence of discrete phosphonium cations.

Zusammenfassung

Darstellung und Eigenschaften der diamagnetischen Gold(I)komplexe $[(C_6H_5)_4P][RAuR]$ ($R = CN, C_6H_5C\equiv C$) und $[(C_6H_5)_4P]_2[RAuC\equiv CAuR]$ ($R = CN, C_6H_5C\equiv C, CH_3C\equiv C, HC\equiv C$) werden beschrieben. Schwingungs- und ^{31}P -NMR-Spektren dieser Verbindungen bestätigen die lineare Struktur der komplexen Anionen und das Vorliegen diskreter Phosphoniumkationen.

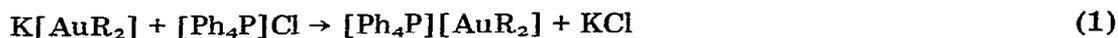
Vor einer Reihe von Jahren sind Gold(I)komplexe des Typs $K[Au(C\equiv CR)_2]$ ($R = H, C_6H_5$) und $K_2[HC\equiv CAuC\equiv CAuC\equiv CH]$ beschrieben worden, die infolge ihrer erheblichen Licht- und Hydrolyseempfindlichkeit lediglich durch Leitfähigkeitsmessungen und IR-Spektren charakterisiert werden konnten [2]. Nachstehend wird über Darstellung und Eigenschaften der wesentlich beständigen Tetraphenylphosphoniumsalze dieser und analoger Verbindungen berichtet.

Komplexe des Typs $[Ph_4P][RAuR]$ ($Ph = C_6H_5; R = CN, C\equiv CPh$)

Diese vor allem für Vergleichszwecke benötigten Verbindungen werden mit-

* XXXXII. Mitteil. s. Lit. 1.

tels der Fällungsreaktion 1 in nahezu quantitativer Ausbeute aus Wasser (Ia)

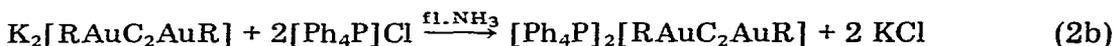


(Ia: R = CN; Ib: R = C≡CPh)

bzw. verflüssigtem Ammoniak (Ib) als farblose kristalline Niederschläge erhalten. Die diamagnetischen, luft- und lichtbeständigen Komplexe sind in Chloroform, Aceton, Tetrahydrofuran und Pyridin gut löslich, in Ether, Petrolether, Benzol, Wasser und flüssigem Ammoniak praktisch unlöslich. Ia (FP 240°C) ist auch im siedenden Ammoniak merklich löslich (ca. 200 mg in 100 ml).

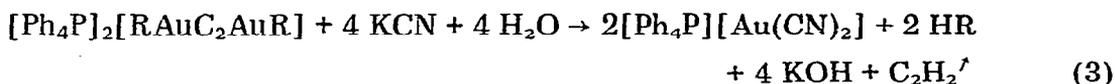
Komplexe des Typs $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{RAuC}\equiv\text{CAuR}]$ (R = CN, C≡CPh, C≡CCH₃, C≡CH)

Zu deren Darstellung wurden in Anlehnung an das früher beschriebene Verfahren [2] gemäss Gl. 2a zunächst Lösungen der Kaliumsalze in flüssigem Ammoniak hergestellt und hieraus die Komplexe gemäss Gl. 2b als farblose voluminöse Niederschläge praktisch quantitativ gefällt.



(IIa: R = CN; IIb: R = C≡CPh; IIc: R = C≡CCH₃; IId: R = C≡CH)

Die hydrophoben, diamagnetischen, nicht unzersetzt schmelzbaren Verbindungen sind luftbeständig, werden jedoch, selbst unter N₂ aufbewahrt, durch Lichteinwirkung allmählich graustichig. In *N*-Methylpyrrolidon-2, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid (DMFA) sowie Nitrobenzol sind sie löslich. Von 20%iger wässriger KCN-Lösung werden sie gemäss Gl. 3 quantitativ zersetzt,



was die gasanalytische Bestimmung der μ -Ethynylliganden in den komplexen Anionen ermöglicht.

Schwingungs- und ³¹P-NMR-spektroskopische Befunde

In den IR-Spektren aller Komplexe tritt im $\nu(\text{CN})$ - bzw. $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Bereich nur je eine scharfe symmetrische Bande auf (Tabelle 1). Die von Ia ist identisch mit der asymmetrischen $\nu(\text{CN})$ -Schwingung von festem K[Au(CN)₂] [3], in dem die Linearität der Anionen röntgenographisch nachgewiesen ist [4]. Auch die ramanaktive symmetrische $\nu(\text{CN})$ -Schwingung von Ia ist kaum verschieden von der bei 2164 cm⁻¹ auftretenden des gelösten K[Au(CN)₂] [5]. Die IR-Spektren der zweikernigen Komplexe IIa bzw. IIb sind praktisch identisch mit denen der einkernigen Verbindungen Ia bzw. Ib und enthalten keine Banden, die den Ethinylbrücken zugeordnet werden könnten. Dieser Befund spricht für einen linearen Bau auch der zweikernigen Komplexe des Typs II mit "end-on" verknüpften linearen Ethinylbrücken AuC≡CAu, die aus Symmetriegründen IR-inaktiv sein müssen. Deren ramanspektroskopischer Nachweis misslang infolge starker Fluoreszenz von IIa und IIb im Laserlicht.

TABELLE 1

IR-AKTIVE $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ - BZW. $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -SCHWINGUNGEN ^a (cm^{-1}) (st = stark, m = mittel) UND $\delta(^{31}\text{P})$ -WERTE ^b (ppm) DER KOMPLEXE Ia–IId

	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	$\delta(^{31}\text{P})$ (Singulett)
Ia	2140st (2158m) ^c	—	22.3
IIa	2137st ^d	—	22.2
Ib	—	2102st (2112m) ^c	22.2
IIb	—	2097st ^d	22.3
IIc	—	2115m ^d	—
IId	—	1963st ^d	—

^a In KBr. ^b In DMFA-Lösung, externer Standard 85%ige $\text{H}_3\text{PO}_4 = 0$. ^c Ramanaktive Schwingung in KBr.

^d In *N*-Methylpyrrolidon-2-Lösung an praktisch gleicher Stelle.

Die ^{31}P -NMR-Spektren aller untersuchten Komplexe sind praktisch identisch und bestehen nur aus je einem Singulett-Signal (Tabelle 1). Ihre Werte stimmen mit dem von $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Cl}$ in DMFA (22.0 ppm) fast überein. Diese Ergebnisse sowie das Fehlen der Kopplung ^{31}P – ^{197}Au beweisen indirekt die Elektrolytnatur der Komplexe.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen, die Darstellung von Ia ausgenommen, wurden unter wasserfreien Bedingungen und weitgehendem Lichtausschluss durchgeführt. Das als Ausgangsmaterial benötigte $\text{Au}_2\text{C}_2 \cdot \text{NH}_3$ und $\text{AuC}_2\text{C}_6\text{H}_5$ wurde in der früher beschriebenen Weise erhalten [2]. Zur gasanalytischen Bestimmung von Acetylen und Propin in den Komplexen des Typs II gemäss Gl. 3 wurden diese mit einer entgasten, 20%igen wässrigen KCN-Lösung an der Töpferpumpe zersetzt. Die temperatur- und feldstärkenunabhängigen Molsuszeptibilitäten χ_{Mol} wurden nach Gouy bestimmt und mit den aus den Pascal'schen Inkrementen berechneten Werten verglichen. Bezüglich der Aufnahme der IR- und ^{31}P -NMR-Spektren gilt kürzlich Gesagtes [6].

$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}][\text{Au}(\text{CN})_2]$ (Ia). 1000 mg (3.6 mMol) $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ werden mit einer Lösung von 1300 mg (3.5 mMol) $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Cl}$ in 100 ml Wasser versetzt. Das in praktisch quantitativer Ausbeute ausfallende, voluminöse Ia wird nach Filtration 3mal mit je 10 ml Wasser gewaschen und bei Raumtemperatur im Vakuum über P_4O_{10} getrocknet. (Gef.: C, 53.01; H, 3.52; N, 4.48; Au, 33.3; P, 5.2. $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{AuP}$ ber.: C, 53.07; H, 3.43; N, 4.76; Au, 33.48; P, 5.26%). $\chi_{\text{Mol}} \times 10^6 = -344$ (ber.: -374).

$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}][\text{Au}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ (Ib). Zu einer Suspension von 1043 mg (3.8 mMol) $\text{AuC}_2\text{C}_6\text{H}_5$ in 160 ml flüssigem Ammoniak werden im NH_3 -Gegenstrom 283 mg (2.3 mMol) festes $\text{KC}_2\text{C}_6\text{H}_5$ gegeben. Man hält das Gemisch unter Rühren 4 Stunden im Sieden. Nach Filtration des unumgesetzten $\text{AuC}_2\text{C}_6\text{H}_5$ wird im Filtrat das $\text{K}[\text{Au}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ mit einer Lösung von 750 mg (2.0 mMol) $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Cl}$ in 60 ml flüssigem Ammoniak gefällt. Die Suspension wird unter Rühren 1 Stunde im Sieden gehalten, nach Filtration das farblose Ib 6mal mit je 40 ml flüssigem NH_3 gewaschen und 4 Stunden im Vakuum bei Raumtempera-

tur getrocknet. Ausbeute 1043 mg (90%). (Gef.: C, 65.67; H, 3.81; Au, 27.1; P, 4.3. $C_{40}H_{30}AuP$ ber.: C, 65.04; H, 4.09; Au, 26.67; P, 4.19%.) $\chi_{MCl} \times 10^6 = -360$ (ber.: -369).

$[(C_6H_4)_4P]_2[NCuAu_2AuCN]$ (IIa). Etwa 650 mg (ca. 1.5 mMol) von frisch dargestelltem, sorgfältig gewaschenem $Au_2C_2 \cdot NH_3$ werden in 80 ml flüssigem Ammoniak suspendiert und mit einer Lösung von 130 mg (2.0 mMol) KCN in 40 ml flüssigem Ammoniak versetzt. Nach 1 stündigem Sieden wird vom unumgesetzten $Au_2C_2 \cdot NH_3$ abfiltriert und zum Filtrat eine Lösung von 750 mg (2.0 mMol) $[Ph_4P]Cl$ in 60 ml flüssigem Ammoniak unter Rühren zugegeben. Das sofort ausfallende farblose IIa wird filtriert, 5mal mit je 40 ml flüssigem Ammoniak gewaschen und 4 Stunden im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Ausbeute fast quantitativ. (Gef.: C, 54.38; H, 3.57; N, 2.62; Au, 34.6; P, 5.4. $C_{52}H_{40}N_2Au_2P_2$ ber.: C, 54.36; H, 3.51; N, 2.44; Au, 34.29; P, 5.39%. Gasanalytisch nach Gl. 3 gef.: 1.05 mMol C_2H_2 ; ber.: 1.0 mMol C_2H_2 .) $\chi_{Mol} \times 10^6 = -494$ (ber.: -522).

$[(C_6H_5)_4P]_2[H_5C_6C_2AuC_2AuC_2C_6H_5]$ (IIb). Völlig analog dem bei IIa beschriebenen Verfahren wird farbloses IIb unter Verwendung von 280 mg (2.0 mMol) $KC_2C_6H_5$ in praktisch quantitativer Ausbeute erhalten. (Gef.: C, 60.87; H, 3.85; Au, 30.7; P, 4.9. $C_{66}H_{50}Au_2P_2$ ber.: C, 61.02; H, 3.88; Au, 30.33; P, 4.77%. Gef.: 0.95 mMol C_2H_2 ; ber.: 1.00 mMol C_2H_2 .) $\chi_{Mol} \times 10^6 = -634$ (ber.: -615).

$[(C_6H_5)_4P]_2[H_3CC_2AuC_2AuC_2CH_3]$ (IIc). Aus 156 mg (2 mMol) KC_2CH_3 wird farbloses IIc in praktisch quantitativer Ausbeute analog IIa erhalten. (Gef.: C, 56.59; H, 4.01; Au, 34.1; P, 5.2. $C_{56}H_{46}Au_2P_2$ ber.: C, 57.25; H, 3.95; Au, 33.53; P, 5.27%. Gef.: 2.9 mMol $C_2H_2 + HC_2CH_3$; ber.: 3.0 mMol).

$[(C_6H_5)_4P]_2[HC_2AuC_2AuC_2H]$ (IId). Ausgehend von 128 mg (2 mMol) KC_2H wird farbloses IId nahezu quantitativ analog IIa erhalten. (Gef.: C, 56.57; H, 3.69; Au, 34.5; P, 5.4. $C_{54}H_{42}Au_2P_2$ ber.: C, 56.55; H, 3.69; Au, 34.35; P, 5.40%. Gef.: 2.8 mMol C_2H_2 ; ber.: 3.0 mMol.) $\chi_{Mol} \times 10^6 = -459$ (ber.: -516).

Dank

Diese Arbeit wurde vom Verband der Chemischen Industrie ("Fonds der Chemischen Industrie") sowie von der Firma Degussa/Hanau unterstützt. Die Aufnahmen der Ramanspektren am Institut für anorganische Chemie der Universität Kiel verdanken wir Herrn Prof. Dr. W. Preetz.

Literatur

- 1 R. Nast und A. Beyer, *J. Organometal. Chem.*, 204 (1981) 267.
- 2 R. Nast und U. Kirner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 330 (1964) 311.
- 3 L.H. Jones, *J. Chem. Phys.*, 22 (1954) 965, 1135.
- 4 A. Rosenzweig und D.T. Cromer, *Acta Cryst.*, 12 (1959) 709.
- 5 L.H. Jones, *J. Chem. Phys.*, 43 (1965) 594.
- 6 R. Nast und A. Beyer, *J. Organometal. Chem.*, 194 (1980) 379.